

10/537804

URZĄD PATENTOWY RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

PCT/JP03/15904

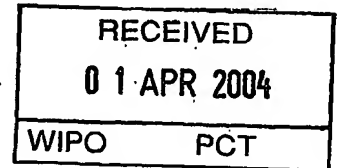


11. 3. 2004

## ZAŚWIAADCZENIE

AMMONO Sp. z o.o.  
Warszawa, Polska

NICHIA CORPORATION  
Anan-Shi, Japonia



złożyli w Urzędzie Patentowym Rzeczypospolitej Polskiej dnia 11 grudnia 2002 r. podanie o udzielenie patentu na wynalazek pt. „Sposób otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal.”

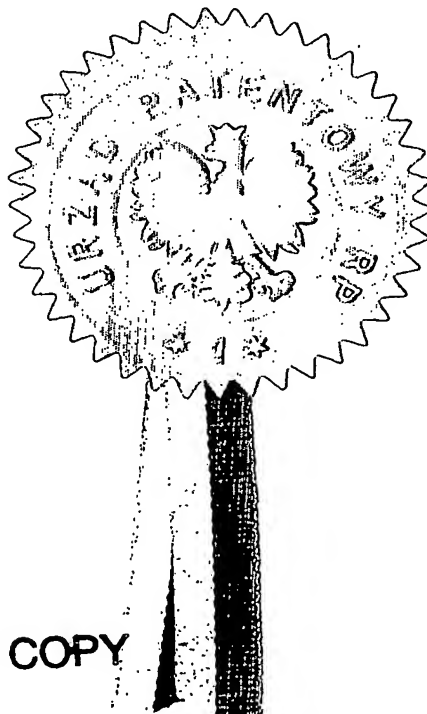
Dołączone do niniejszego zaświadczenia opis wynalazku, zastrzeżenia patentowe i rysunki są wierną kopią dokumentów złożonych przy podaniu w dniu 11 grudnia 2002 r.

Podanie złożono za numerem P-357700.

Warszawa, dnia 20 listopada 2003 r.

z upoważnienia Prezesa

  
inż. Barbara Zabczyk  
Naczelnik



**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

BEST AVAILABLE COPY

### Sposób otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal

Przedmiotem wynalazku jest ulepszenie sposobu otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku galu na drodze krystalizacji z nadkrytycznego roztworu na powierzchni zarodka.

W polskim zgłoszeniu patentowym numer P-347918 ujawniono sposób otrzymywania monokrystalicznych objętościowych azotków zawierających gal poprzez ich rekrytalizację z nadkrytycznego roztworu amoniakalnego zawierającego jony metali alkalicznych. Cechą charakterystyczną objętościowych monokryształów azotków otrzymywanych przy wykorzystaniu wyżej wymienionego nadkrytycznego roztworu amoniakalnego jest ich niska gęstość dyslokacji ( $10^4/\text{cm}^2$ ), wysoka elektryczna oporność właściwa (w przypadku objętościowego GaN rzędu kilku  $\Omega\text{cm}$ ), oraz wysoka jakość krystaliczna (szerokość połówkowa refleksu rentgenowskiego od płaszczyzny (0002) poniżej 60 arcsec dla Cu  $K\alpha_1$ ).

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal o modyfikowanych własnościach, korzystnie domieszkowanego.

W toku szczegółowych badań, twórcy niniejszego wynalazku nieoczekiwanie odkryli, że równoczesne zastosowanie metali alkalicznych wraz z akceptorami, uaktywnia akceptory w monokryształach objętościowym zawierającym gal.

Sposób otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal w środowisku nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego z dodatkiem mineralizatora, według wynalazku polega na tym, że w autoklawie wytwarza się nadkrytyczny rozpuszczalnik amoniakalny, zawierający jony metali alkalicznych (I grupa IUPAC 1989) i jony akceptorów (II grupa IUPAC 1989 i XII grupa IUPAC 1989), rozpuszcza się w tym

ropuszczalniku materiał źródłowy zawierający gal i prowadzi się krystalizację azotku zawierającego gal z nadkrytycznego roztworu na powierzchni zarodka w temperaturze wyższej i/lub ciśnieniu niższym niż w przypadku rozpuszczania materiału źródłowego.

Bardziej szczegółowo, sposób otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal w środowisku nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego z dodatkiem mineralizatora, według wynalazku polega na tym, że azotek zawierający gal posiada ujemny współczynnik rozpuszczalności w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym wytworzonym w autoklawie przy zastosowaniu metali alkalicznych (I grupa IUPAC 1989) oraz akceptorów (II grupa IUPAC 1989 i XII grupa IUPAC 1989), i co najmniej w strefie autoklawu, w której umieszczony został zarodek, w wyniku odpowiedniego zwiększenia temperatury lub odpowiedniego zmniejszenia ciśnienia wytwarza się przesycenie roztworu względem zarodka i poprzez kontrolę stężenia na poziomie, przy którym spontaniczna krystalizacja jest zaniechwalna, przeprowadza się krystalizację azotku zawierającego gal na powierzchni umieszczonego w autoklawie zarodka

Sposobem według wynalazku wytwarza się azotek zawierający gal ma wzór ogólny  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , gdzie  $0 \leq x < 1$ .

Zgodnie z wynalazkiem, otrzymany objętościowy monokrystaliczny azotek zawierający gal wygrzewa się w atmosferze nie zawierającej wodoru, ale zawierającej tlen.

Korzystnymi akceptorami są pierwiastki takie jak przykładowo Mg, Zn, Cd.

Dzięki opracowaniu sposobu według wynalazku uzyskano zakładany cel.

Wynalazek ilustrują bliżej załączone rysunki, na których: Fig. 1 przedstawia wykres zmiany w czasie temperatury w autoklawie przy  $p = \text{const}$  oraz ilustruje związek pomiędzy zmianami temperatury a procesami rozpuszczania i krystalizacji według niniejszego wynalazku, Fig. 2 przedstawia wykres zmiany w czasie ciśnienia w autoklawie przy  $T = \text{const}$  oraz ilustruje związek pomiędzy zmianami ciśnienia a procesami rozpuszczania i krystalizacji według niniejszego wynalazku, Fig. 3 przedstawia przekrój osiowy autoklawu i zespołu pieców wykorzystywanych przy realizacji niniejszego wynalazku, Fig. 4 przedstawia rysunek perspektywiczny urządzenia do otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku galu, Fig. 5 przedstawia wykres zależności rozpuszczalności GaN w nadkrytycznym amoniaku zawierającym amidki potasu (z  $\text{KNH}_2:\text{NH}_3 = 0,07$ ) od ciśnienia dla  $T = 400^\circ\text{C}$  i  $T = 500^\circ\text{C}$ , zaś Fig. 6 przedstawia wykres zmiany w czasie temperatury w autoklawie w procesie wytwarzania objętościowego monokrystalicznego azotku galu opisanym w poniższym Przykładzie.

Pierwszy wariant niniejszego wynalazku polega na poprawieniu warunków wzrostu azotku zawierającego gal i umożliwia uzyskanie objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal w procesie selektywnej krystalizacji na powierzchni zarodka, zachodzącej wskutek wytworzenia transportu chemicznego w nadkrytycznym roztworze amoniakalnym, zawierającym jeden lub więcej mineralizatorów o charakterze amonozasadowym.

Jest to sposób cechujący się tym, że pozwala na otrzymanie monokrystalicznego objętościowego azotku zawierającego gal dzięki temu, że w autoklawie w wyniku zastosowania metali alkalicznych w obecności akceptorów wytwarza się nadkrytyczny rozpuszczalnik amoniakalny oraz jony metali alkalicznych, w którym rozpuszczany jest materiał źródłowy zawierający gal, po czym prowadzi się krystalizację azotku zawierającego gal z roztworu na powierzchni zarodka w warunkach wyższej temperatury lub/i niższego ciśnienia niż dla procesu rozpuszczania materiału źródłowego w nadkrytycznym rozpuszczalniku. W tym wariantcie korzystne jest prowadzenie procesu krystalizacji przy takim przesyceniu roztworu nadkrytycznego, aby jak najbardziej ograniczyć spontaniczną krystalizację azotku zawierającego gal. Najkorzystniej proces krystalizacji prowadzi się selektywnie, tzn. wyłącznie na powierzchni zarodka.

Drugi wariant tego wynalazku dotyczy sposobu krystalizacji objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal, polegającego na tym, że w autoklawie wytwarza się przy zastosowaniu związków metali alkalicznych nadkrytyczny rozpuszczalnik amoniakalny oraz jony metali alkalicznych, w którym azotek zawierający gal rozpuszcza się z ujemnym temperaturowym współczynnikiem rozpuszczalności i przynajmniej w strefie autoklawu, w której umieszczony został zarodek, poprzez odpowiednie zwiększenie temperatury i/lub obniżenie ciśnienia wytwarza się strefę przesycenia roztworu nadkrytycznego względem zarodka i - regulując stężenia tak by spontaniczna krystalizacja azotku zawierającego gal występowała w zanedbywalnym stopniu, prowadzi się krystalizację azotku zawierającego gal na powierzchni umieszczonego w autoklawie zarodka.

O ile w drugim wariantcie w autoklawie wytworzy się jednocześnie dwie strefy: rozpuszczania i krystalizacji, korzystnie jest kontrolować przesycenie nadkrytycznego roztworu względem zarodka poprzez regulację temperatury rozpuszczania i temperatury krystalizacji. Ponadto sterowanie temperaturą będzie ułatwione, jeśli temperaturę strefy krystalizacji ustali się w zakresie od 300 do 600°C, a różnica temperatur między strefą rozpuszczania i strefą krystalizacji w autoklawie będzie utrzymywana na poziomie poniżej 150°C, a korzystniej poniżej 100°C. Regulację przesycenia nadkrytycznego roztworu względem zarodka, można prowadzić umieszczając w autoklawie jedną lub więcej przegród oddzielających strefę rozpuszczania (o niskiej temperaturze) od

strefy krystalizacji (o wysokiej temperaturze) i kontrolując wielkość przepływu konwekcyjnego między tymi strefami. Ponadto w przypadku utworzenia w autoklawie dwóch stref: rozpuszczania i krystalizacji o odpowiedniej różnicy temperatur, do regulacji przesycenia nadkrytycznego roztworu względem zarodka można użyć materiału źródłowego zawierającego gal, wprowadzanego w postaci krystalicznego GaN, którego całkowita powierzchnia jest większa od całkowitej powierzchni zarodka.

W pierwszym wariantcie jony metali alkalicznych wprowadzane są w postaci metali alkalicznych i/lub związków metali alkalicznych i/lub ich mieszanin, w szczególności nie zawierających pierwiastków Grupy XVII (chlorowców). Takimi jonami metali alkalicznych może być jeden lub dwa rodzaje wybrane z grupy  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  i  $\text{K}^+$ . Szczególnie korzystnym jest wprowadzenie ich w postaci, metali alkalicznych, amidków lub azydków w stosunku molowym do amoniaku wynoszącym od 1:20 do 1:8. Jony akceptorów wprowadzane są w postaci pierwiastkowej lub związków nie zawierających chlorowców. Jonami akceptorów mogą być 1 lub 2 rodzaje jonów wybranych z grupy  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ . Stosunek molowy jonów akceptora wobec jonów metalu alkalicznego wynosi od 1:100 do 1:5, a korzystniej od 1:30 do 1:10. Rozpuszczany w nadkrytycznym rozpuszczalniku materiał źródłowy jest azotkiem zawierającym gal lub prekursorem galu, który może tworzyć związki galowe rozpuszczalne w nadkrytycznym rozpuszczalniku.

Wprawdzie metoda opisana w niniejszym wynalazku opiera się na reakcjach w środowisku o charakterze czysto amonozasadowym, dopuszczalne jest jednak zastosowanie w niej materiału źródłowego w postaci GaN otrzymanego metodą HVPE czy też inną metodą chemiczną, o ile zawarty w nim chlor lub inne pierwiastki Grupy XVII nie wpływają negatywnie na środowisko reakcji

Materiałem źródłowym może być azotek zawierający gal podlegający odwracalnemu procesowi rozpuszczania w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym. Można też zastosować go łącznie z metalicznym galem, który ulega nieodwracalnej reakcji w nadkrytycznym rozpuszczalniku.

Użycie jako azotku zawierającego gal azotku galu ułatwia sterowanie procesem krystalizacji. Korzystnie jest zastosować zarodki z monokrystalicznego GaN, ale można też stosować GaN otrzymany metodą HVPE, jak również uzyskany metodami topnikowymi (flux method), zarodki otrzymane metodą wysokociśnieniową (HNP) lub zarodki posiadające powierzchnię A ( $11\bar{2}0$ ), M ( $1\bar{1}00$ ) lub R ( $1\bar{1}02$ ) wycięte z objętościowego monokryształu uzyskanego z nadkrytycznego amoniaku. Do prowadzenia krystalizacji można też zastosować stronę azotową powierzchni C (0001).

W niniejszym wynalazku proces rozpuszczania i proces krystalizacji prowadzone są zazwyczaj równolegle przy ich jednoczesnym rozdzieleniu przestrzennym w autoklawie. Innymi słowy, w autoklawie wytwarza się

nadkrytyczny rozpuszczalnik amoniakalny zawierający jony metali alkalicznych, w którym rozpuszczany jest materiał źródłowy zawierający gal i w warunkach wyższej temperatury i/lub niższego ciśnienia niż dla procesu rozpuszczania materiału źródłowego, dokonuje się krystalizacji azotku zawierającego gal z nadkrytycznego roztworu na powierzchni zarodka.

W pierwszym wariantcie zaleca się, by do procesu rozpuszczania materiału źródłowego zawierającego gal, dodać odrębny proces przeprowadzania nadkrytycznego roztworu do warunków o wyższej temperaturze i/lub niższym ciśnieniu. W tym przypadku w autoklawie równocześnie tworzy się przynajmniej dwie strefy różniące się temperaturą, materiał źródłowy zawierający gal umieszczony zostaje w strefie rozpuszczania o niskiej temperaturze, zaś zarodek w strefie krystalizacji o wysokiej temperaturze. Różnicę temperatur między strefą rozpuszczania a strefą krystalizacji należy ustalić tak, by zapewniła transport chemiczny w nadkrytycznym roztworze, który zasadniczo zachodzi przez konwekcję. Różnica temperatur między strefą rozpuszczania i strefą krystalizacji ma wartość większą niż  $1^{\circ}\text{C}$ , korzystniej od  $5^{\circ}\text{C}$  do  $150^{\circ}\text{C}$ , a najkorzystniej niższą niż  $100^{\circ}\text{C}$ .

Uzyskiwany według wynalazku azotek zawierający gal ma postać  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x-y}\text{In}_y\text{N}$ , gdzie  $0 \leq x < 1$ ,  $0 \leq y < 1$ ,  $0 \leq x+y < 1$ , korzystniej  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , gdzie  $0 \leq x < 1$  i w zależności od zastosowań może zawierać domieszki typu donorowego, akceptorowego czy magnetycznego. Rozpuszczalnik nadkrytyczny zdefiniowany jest następująco: zawiera  $\text{NH}_3$  i/lub jego pochodne oraz mineralizator zawierający jony metali alkalicznych, a przynajmniej jony litu, sodu lub potasu, wprowadzany w postaci metali alkalicznych ich amidków i azydków oraz jony akceptorów wprowadzanych w postaci metali takich jak Mg, Zn, Cd i ich związków nie zawierających tlenu i chlorowców. Zwykle środowisku nadkrytycznego rozpuszczalnika tworzą się wodorki, powodując spadek przewodnictwa akceptorów, i jak przedstawiono to w dalszej części przeprowadza się proces wygrzewania w atmosferze pozbawionej wodoru, ale zawierająca tlen. Materiał źródłowy składa się zasadniczo z azotku zawierającego gal lub jego prekursorów wybranych z grupy składającej się z azydków, imidków, amido-imidków, amidków, wodorków, związków metalicznych i stopów zawierających gal, jak również metalicznego galu. Definicja prekursora zamieszczona jest w dalszej części tekstu.

Zarodek według wynalazku posiada przynajmniej krystaliczną warstwę azotku zawierającego gal lub inne pierwiastki grupy XIII (IUPAC 1989), i korzystnie by powierzchniowa gęstość dyslokacji tej warstwy była niższa niż  $10^6/\text{cm}^2$ .

Krystalizacja azotku zawierającego gal według wynalazku może odbywać się w temperaturach od  $100$  do  $800^{\circ}\text{C}$ , korzystniej od  $300$  do  $600^{\circ}\text{C}$ , a najkorzystniej od  $400$  do  $550^{\circ}\text{C}$ . Ciśnienie podczas krystalizacji azotku

zawierającego gal może wynosić od 10 do 1000MPa, korzystniej od 100 do 550MPa, a najkorzystniej od 150 do 300MPa.

Zawartość jonów metali alkalicznych w nadkrytycznym rozpuszczalniku jest regulowana tak, by zapewnić właściwe wartości rozpuszczalności materiału źródłowego oraz azotku zawierającego gal, a stosunek molowy jonów metali alkalicznych do pozostałych składników w nadkrytycznym roztworze jest regulowany w zakresie od 1:200 do 1:2, korzystniej od 1:100 do 1:5, a najkorzystniej od 1:20 do 1:8.

Przyjmuje się, że w środowisku nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego następuje jego autodysocjacja, między innymi na jony wodorowe ( $H^+$ ) i jony amidkowe ( $NH_2^-$ ). W takim przypadku, w nadkrytycznym zdysocjowanym rozpuszczalniku może następować wbudowanie w strukturę monokrystalicznego azotku zawierającego gal, jonów akceptorów. Ponieważ akceptory w azotkach zawierających gal ulegają pasywacji, uaktywnia się je stosując proces wygrzewania.

Ten zabieg opisany jest w opublikowanym w *Japońskim Biuletynie Patentowym* patencie nr 5-183189. Zwykle można go przeprowadzać w środowisku gazu obojętnego, nie zawierającego wodoru. Bądź też w środowisku gazu obojętnego zawierającego tlen. W takim przypadku można osiągnąć pozytywne efekty aktywacji w krótszym okresie wygrzewania. W procesie wygrzewania można zwykle wykorzystywać piec do wygrzewania półprzewodników, lub aparaturę z zastosowaniem wiązki elektronowej.

W niniejszym wynalazku uzyskuje się wzrost monokrystalicznego azotku zawierającego gal wytwarzając transport chemiczny w nadkrytycznym rozpuszczalniku zawierającym jeden lub więcej mineralizatorów o charakterze amonozasadowym. Jest to więc technika krystalizacji z roztworu o charakterze amonozasadowym, a terminy używane w tym wynalazku należy rozumieć według niżej przedstawionych definicji:

**Azotek zawierający gal** jest związkiem chemicznym posiadającym w swojej strukturze co najmniej atom galu i atom azotu, jest to zatem co najmniej związek dwuskładnikowy GaN, związek trójskładnikowy AlGaN, InGaN oraz związek czteroskładnikowy AlInGaN, a skład innych pierwiastków względem galu w jego strukturze może być zmieniany w stopniu, który nie koliduje z amonozasadowym charakterem techniki krystalizacji.

**Objętościowy monokrystaliczny azotek zawierający gal** oznacza monokrystaliczne podłoże z azotku zawierającego gal, na którym metodą MOCVD lub metodami wzrostu epitaksjalnego takimi jak np. HVPE mogą być wytwarzane urządzenia optoelektroniczne jak np. diody elektroluminescencyjne (LED) czy diody laserowe (LD).

**Prekursor azotku zawierającego gal** jest substancją lub mieszaniną zawierającą co najmniej gal, a ponadto zawierającą także metale alkaliczne,

pierwiastki grupy XIII (wg IUPAC 1989), azot i/lub wodór, oraz metaliczny gal, jego stopy lub związki metaliczne, wodorki, amidki, imidki, amido-imidki i azydki, które mogą tworzyć związki galowe rozpuszczalne w zdefiniowanym poniżej nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym

**Materiałem źródłowym** zawierającym gal jest azotek zawierający gal lub jego prekursor. Jako materiał źródłowy można użyć GaN otrzymany metodami topnikowymi (flux methods), metodą HNP, metodą HVPE lub polikrystaliczny GaN uzyskany z metalicznego galu w wyniku reakcji w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym.

**Nadkrytycznym rozpuszczalnikiem amoniakalnym** jest nadkrytyczny rozpuszczalnik, składający się co najmniej z amoniaku, w którym zawarty jest jeden lub więcej rodzajów jonów metali alkalicznych, służący do rozpuszczenia azotku zawierającego gal.

**Mineralizatorem** jest substancja dostarczająca do nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego jeden lub więcej rodzajów jonów metali alkalicznych, wspomagająca rozpuszczanie azotku zawierającego gal.

**Rozpuszczanie materiału źródłowego** zawierającego gal to odwracalny lub nieodwracalny proces tworzenia przez materiał źródłowy rozpuszczalnych w nadkrytycznym rozpuszczalniku związków galowych, na przykład kompleksów galowych. Kompleksy galowe to kompleksowe związki chemiczne, w których ligandy typu  $\text{NH}_3$  lub jego pochodnych  $\text{NH}_2^-$ ,  $\text{NH}^{2-}$  otaczają centralnie położony gal.

**Nadkrytyczny roztwór amoniakalny** oznacza roztwór powstały w wyniku rozpuszczenia w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym materiału źródłowego zawierającego gal.

**Rozpuszczalność:** Z naszych doświadczeń wynika, że w wystarczająco wysokiej temperaturze i ciśnieniu, między ciałem stałym, jakim jest azotek zawierający gal a nadkrytycznym roztworem może wystąpić stan równowagi. Dlatego też rozpuszczalność azotku zawierającego gal można zdefiniować jako równowagowe stężenie rozpuszczalnych związków galu otrzymanych we wspomnianym powyżej procesie rozpuszczania azotku zawierającego gal. W tym procesie stężenie równowagowe, tj. rozpuszczalność można regulować dokonując zmian składu rozpuszczalnika, temperatury i/lub ciśnienia.

**Współczynnik temperaturowy i ciśnieniowy rozpuszczalności:** Ujemny współczynnik temperaturowy rozpuszczalności oznacza, że przy zachowaniu wszystkich pozostałych parametrów, rozpuszczalność jest malejącą funkcją temperatury. Natomiast dodatni współczynnik ciśnieniowy rozpuszczalności oznacza, że przy zachowaniu wszystkich pozostałych parametrów rozpuszczalność jest rosnącą funkcją ciśnienia. Nasze badania pozwalają stwierdzić, że rozpuszczalność azotku zawierającego gal w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym, przynajmniej w zakresie temperatur od 300 do



550°C i ciśnieniu od 100 do 550MPa, wykazuje ujemny współczynnik temperaturowy i dodatni współczynnik ciśnieniowy. Oznacza to przykładowo, że zgodnie z wykresem Fig. 1, po rozpuszczeniu materiału źródłowego w autoklawie utrzymywanym przez 8 dni na poziomie 400°C (czyli po procesie rozpuszczania), można uzyskać ponowną krystalizację azotku galu dzięki zwiększeniu temperatury wewnątrz pieca do 500°C i przy zachowaniu stałego ciśnienia na poziomie 200MPa (proces krystalizacji). Z kolei, zgodnie z wykresem Fig. 2, po rozpuszczeniu materiału źródłowego w autoklawie w warunkach podwyższonego ciśnienia utrzymywanego przez 2 dni na poziomie 350MPa (czyli po procesie rozpuszczania), można uzyskać ponowną krystalizację azotku galu poprzez obniżenie ciśnienia do 200MPa i przy zachowaniu stałej temperatury 500°C (proces krystalizacji).

**Przesycenie:** Jeżeli stężenie rozpuszczalnych związków galu w nadkrytycznym roztworze amoniakalnym jest wyższe niż rozpuszczalność azotku zawierającego gal w danych warunkach fizyko-chemicznych, to przesycenie nadkrytycznego roztworu amoniakalnego względem azotku zawierającego gal w tych warunkach można zdefiniować jako różnicę tego stężenia i rozpuszczalności. Rozpuszczając azotek zawierający gal w układzie zamkniętym można osiągnąć stan przesycenia na przykład zwiększając temperaturę lub zmniejszając ciśnienie.

**Transport chemiczny** azotku zawierającego gal w nadkrytycznym roztworze amoniakalnym to ciągły proces obejmujący rozpuszczanie w nadkrytycznym roztworze materiału źródłowego zawierającego gal, przenoszenie przez nadkrytyczny roztwór rozpuszczalnych związków galowych, jak również krystalizację azotku zawierającego gal z przesyconego roztworu nadkrytycznego. Ogólnie, siłą napędową transportu chemicznego może być różnica temperatur, różnica ciśnień, różnica stężeń, lub też chemiczne lub fizyczne różnice pomiędzy rozpuszczanym materiałem źródłowym, a produktem krystalizacji. Dzięki sposobowi według wynalazku można uzyskać objętościowy monokrystaliczny azotek zawierający gal w wyniku transportu chemicznego w warunkach różnicy temperatur, przy czym konieczne jest utrzymywanie wyższej temperatury w strefie krystalizacji niż w strefie rozpuszczania.

**Zarodek** został wymieniony w treści opisu. Ze względu na to, że ma on zasadniczy wpływ na jakość krystalizowanego azotku zawierającego gal, należy wybrać zarodek dobrej jakości, takiej samej jak uzyskiwany kryształ. W szczególności można zastosować zarodek posiadający powierzchnię homoepitaksjalną wykazującą przewodnictwo elektryczne typu n, np. domieszkowaną Si. Tego typu zarodki są wytwarzane metodami wzrostu azotków zawierających gal z fazy gazowej, takimi jak HVPE czy MOCVD, a domieszkowanie Si podczas procesu wzrostu w ilości od  $10^{16}$  do  $10^{21}/\text{cm}^3$  nadaje im przewodnictwo elektryczne typu n. Można też użyć zarodka złożonego, w

którym na podłożu typu np. SiC, bezpośrednio lub za pośrednictwem buforowej warstwy AlN, osadzono warstwę GaN domieszkowaną Si.

**Spontaniczna krystalizacja** z przesyconego nadkrytycznego roztworu amoniakalnego oznacza niepożądany proces nukleacji i wzrostu kryształów azotku zawierającego gal pojawiający się wewnątrz autoklawu w dowolnym miejscu za wyjątkiem powierzchni zarodka. Definicja obejmuje jednak również wzrost na powierzchni zarodka, w którym uzyskiwany kryształ ma orientację odmienną od orientacji zarodka.

**Selektywna krystalizacja** na zarodku oznacza proces krystalizacji zachodzącej na powierzchni zarodka w nieobecności spontanicznej krystalizacji, lub też gdy spontaniczna krystalizacja występuje w zanedbywalnym stopniu. Jest to proces niezbędny dla otrzymania monokryształu objętościowego, a zarazem jeden z elementów niniejszego wynalazku.

**Temperatura i ciśnienie reakcji:** W przykładach przedstawionych w niniejszym wynalazku pomiar rozkładu temperatury wewnątrz autoklawu został wykonany przy pustym autoklawie, a więc bez nadkrytycznego roztworu amoniakalnego. Wobec tego nie są to rzeczywiste temperatury procesu prowadzonego w warunkach nadkrytycznych. Pomiar ciśnienia był dokonywany bezpośrednio lub obliczany na podstawie danych fizykochemicznych rozpuszczalnika amoniakalnego dla zakładanej temperatury procesu i objętości autoklawu.

**Autoklaw** bez względu na jego formę, zawiera zamkniętą komorę reakcyjną, w której przeprowadzana jest krystalizacja w środowisku o charakterze amonozasadowym.

Do realizacji sposobu według wynalazku korzystnie stosuje się urządzenie, przedstawione schematycznie na rysunku Fig. 3 i Fig. 4, bliżej omówione w dalszej części opisu.

Korzystny przykład realizacji niniejszego wynalazku.

Sposób według wynalazku pozwala na oddzielenie procesu rozpuszczania materiału źródłowego i procesu krystalizacji na zarodku poprzez przeprowadzenie roztworu nadkrytycznego do wyższej temperatury i/lub niższego ciśnienia, w których następuje krystalizacja azotku zawierającego gal na powierzchni zarodka. Ponadto obejmuje on możliwość jednoczesnego wytworzenia w autoklawie przynajmniej dwóch stref różniących się temperaturą, przy czym materiał źródłowy zawierający gal jest umieszczony w strefie rozpuszczania o niższej temperaturze, zaś zarodek jest umieszczony w strefie krystalizacji o wyższej temperaturze. Różnica temperatur między strefą rozpuszczania a strefą krystalizacji jest regulowana tak, by zapewnić zachodzący przez konwekcję transport chemiczny w nadkrytycznym roztworze, przy czym różnica temperatur między strefą rozpuszczania i strefą krystalizacji ma wartość większą niż  $1^{\circ}\text{C}$ . Azotek zawierający gal ma postać  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , ( $0 \leq x < 1$ ) i może

zawierać domieszki typu donorowego, akceptorowego czy magnetycznego. Rozpuszczalnikiem nadkrytycznym może być  $\text{NH}_3$  zawierający jony metali alkalicznych i/lub jego pochodne. Materiał źródłowy składa się zasadniczo z azotku zawierającego gal lub jego prekursorów wybranych z grupy składającej się z azydków, imidków, amido-imidków, amidków, wodorków, związków metalicznych i stopów zawierających gal, jak również metalicznego galu. Zarodek posiada przynajmniej krystaliczną warstwę azotku zawierającego gal lub inne pierwiastki grupy XIII, która ponadto może być domieszkowana Si w ilości od  $10^{16}$  do  $10^{21}/\text{cm}^3$ .

Krystalizacja azotku zawierającego gal odbywa się w temperaturze od 100 do  $800^\circ\text{C}$  i ciśnieniu od 10 do 1000 MPa, a zawartość jonów metali alkalicznych w nadkrytycznym rozpuszczalniku jest regulowana tak, by zapewnić właściwe wartości rozpuszczalności materiału źródłowego oraz azotku zawierającego gal. Stosunek molowy jonów metali alkalicznych do pozostałych składników w nadkrytycznym rozpuszczalniku jest regulowany w zakresie od 1:200 do 1:2.

Przeprowadzone badania wykazały, że najlepszy uzyskany objętościowy monokrystaliczny GaN może posiadać gęstość dyslokacji niższą od  $10^4/\text{cm}^2$  i jednocześnie szerokość połówkową refleksu rentgenowskiego od płaszczyzny (0002) poniżej 60 arcsec dla Cu  $\text{K}\alpha_1$ , co gwarantuje odpowiednią jakość i żywotność urządzeń półprzewodnikowych tworzonych przy jego użyciu. Jednocześnie z uwagi na przewodnictwo elektryczne podłoża, można na nie nanieść elektrodę typu n.

GaN wykazuje dobrą rozpuszczalność w nadkrytycznym  $\text{NH}_3$ , o ile wprowadzi się do niego metale alkaliczne lub ich związki, takie jak  $\text{KNH}_2$ . Wykres z Fig. 5 przedstawia rozpuszczalność GaN w nadkrytycznym rozpuszczalniku w funkcji ciśnienia dla temperatur 400 i  $500^\circ\text{C}$ , przy czym rozpuszczalność jest zdefiniowana poprzez procent molowy:  $S_m \equiv \text{GaN}^{\text{roztwór}} : (\text{KNH}_2 + \text{NH}_3) \times 100\%$ . W zaprezentowanym przypadku rozpuszczalnikiem jest roztwór  $\text{KNH}_2$  w nadkrytycznym amoniaku o stosunku molowym  $x \equiv \text{KNH}_2 : \text{NH}_3$  równym 0,07. Należy się spodziewać, że rozpuszczalność  $S_m$  jest gładką funkcją temperatury, ciśnienia oraz zawartości mineralizatora, wyrażającą się wzorem  $S_m \equiv S_m(T, p, x)$ . Niewielkie zmiany  $S_m$  można wyrazić następująco:

$$\Delta S_m \approx (\partial S_m / \partial T)_{p,x} \Delta T + (\partial S_m / \partial p)_{T,x} \Delta p + (\partial S_m / \partial x)_{T,p} \Delta x,$$

gdzie pochodne cząstkowe  $(\partial S_m / \partial T)_{p,x}$ ,  $(\partial S_m / \partial p)_{T,x}$ ,  $(\partial S_m / \partial x)_{T,p}$  określają zachowanie  $S_m$  ze zmianą poszczególnych parametrów. W niniejszym opisie pochodne te są nazywane „współczynnikami” (np.  $(\partial S_m / \partial T)_{p,x}$  jest „temperaturowym współczynnikiem rozpuszczalności”).

Z wykresu przedstawionego na Fig. 5 wynika, że rozpuszczalność jest rosnącą funkcją ciśnienia oraz malejącą funkcją temperatury. Zależności te umożliwiają otrzymywanie objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal poprzez jego rozpuszczanie w warunkach wyższej

rozpuszczalności oraz krystalizację w warunkach niższej rozpuszczalności. Ujemny współczynnik temperaturowy oznacza, że w obecności gradientu temperatury transport chemiczny azotku zawierającego gal wystąpi ze strefy rozpuszczania o niższej temperaturze do strefy krystalizacji o wyższej temperaturze. Okazało się, że również inne związki galu, a nawet gal metaliczny, mogą być źródłem amonowych kompleksów galowych. Na przykład, do rozpuszczalnika o podanym wyżej składzie można wprowadzić kompleksy galowe wychodząc z najprostszego substratu, jakim jest metaliczny gal. Następnie, poprzez odpowiednią zmianę warunków (np. podwyższenie temperatury), otrzymuje się roztwór przesycony względem azotku zawierającego gal i uzyskuje krystalizację na zarodku. Sposób według wynalazku umożliwia wzrost objętościowego, monokrystalicznego azotku zawierającego gal na zarodku i prowadzi w szczególności do wytworzenia stechiometrycznego azotku galu, otrzymywanego w postaci monokrystalicznej objętościowej warstwy na zarodku z azotku galu. Ze względu na fakt, że monokryształ taki jest otrzymywany w nadkrytycznym roztworze zawierającym jony metali alkalicznych, to również i on zawiera metale alkaliczne w ilości wyższej niż 0,1 ppm. Natomiast ze względu na chęć utrzymania czysto zasadowego charakteru nadkrytycznego roztworu, przede wszystkim w celu uniknięcia korozji aparatury, do rozpuszczalnika celowo nie wprowadza się halogenków. Sposób według wynalazku pozwala również na celowe zastąpienie od 0,05 do 0,5 Ga przez Al. Możliwość płynnej zmiany składu oznacza możliwość regulacji stałej sieci otrzymywanego azotku. Co więcej, objętościowy monokrystaliczny GaN może być domieszkowany domieszkami typu donorowego (np. Si, O) i/lub akceptorowego (np. Mg, Zn) i/lub magnetycznego (np. Mn, Cr) w koncentracjach od  $10^{17}$  do  $10^{21}/\text{cm}^3$ . Domieszki te zmieniają optyczne, elektryczne i magnetyczne własności azotku zawierającego gal. Jeśli chodzi o inne właściwości fizyczne, powstający objętościowy monokrystaliczny azotek galu posiada powierzchniową gęstość dyslokacji poniżej  $10^6/\text{cm}^2$ , korzystniej poniżej  $10^5/\text{cm}^2$ , zaś najkorzystniej poniżej  $10^4/\text{cm}^2$ . Ponadto, jego szerokość połówkowa refleksu rentgenowskiego od płaszczyzny (0002) wynosi poniżej 600 arcsec, korzystniej poniżej 300 arcsec, a najkorzystniej poniżej 60 arcsec. Najlepszy uzyskany objętościowy monokrystaliczny azotek galu może posiadać gęstość defektów niższą od  $10^4/\text{cm}^2$  i jednocześnie szerokość połówkową refleksu rentgenowskiego od płaszczyzny (0002) poniżej 60 arcsec.

Urządzenie do otrzymywania objętościowego monokryształu przedstawione zostało na rysunku Fig. 3 i Fig. 4. Podstawowym składnikiem urządzenia jest autoklaw 1 do uzyskania rozpuszczalnika w stanie nadkrytycznym, zaopatrzony w instalację 2 pozwalającą uzyskać transport chemiczny w roztworze nadkrytycznym wewnątrz autoklawu 1. Autoklaw 1 jest umieszczony w komorze 3 zespołu dwóch pieców 4 zaopatrzonych w urządzenia grzejne 5 i/lub chłodzące 6 i zabezpieczony w żądanym położeniu względem pieców 4 za pomocą śrubowego zespołu blokującego 7. Piece 4 są osadzone na

łożu 8 i zabezpieczone za pomocą stalowych taśm 9 owiniętych wokół pieców 4 i łoża 8. Łoże 8 wraz z zespołem pieców 4 jest osadzone obrotowo w podstawie 10 i zabezpieczane w żądanym położeniu kątowym za pomocą blokady kołkowej 11, dzięki czemu reguluje się szybkość oraz rodzaj przepływu konwekcyjnego w autoklawie 1. W autoklawie 1 umieszczonym w zespole pieców 4 występuje przepływ konwekcyjny nadkrytycznego roztworu, ustalany instalacją 2, wykonaną w formie przegrody poziomej 12 zajmującej powyżej 70% powierzchni przekroju poprzecznego autoklawu, rozdzielającą w autoklawie 1 strefę rozpuszczania 13 i strefę krystalizacji 14. Przegroda pozioma 12 umieszczona jest w miejscu położonym mniej więcej w połowie długości autoklawu. Wysokość temperatury poszczególnych stref w autoklawie 1, w zakresie temperatur od 100 do 800°C, jest ustalana na piecach 4 za pomocą urządzenia sterowniczego 15. W autoklawie 1 strefa rozpuszczania 13 pokrywająca się ze strefą niskotemperaturową zespołu pieców 4, jest umiejscowiona powyżej poziomej przegrody lub poziomych przegród 12 i wprowadza się w tą strefę 13 materiał źródłowy 16. Materiał źródłowy wprowadzany jest w ilości takiej, by jego objętość nie przekraczała 50% objętości strefy rozpuszczania. Materiał źródłowy w postaci metalicznego galu, wprowadzany jest do tygla w ilości takiej, by objętość ograniczona tyglami nie przekraczała 80% objętości strefy rozpuszczania. Strefa krystalizacji 14 pokrywa się ze strefą wysokotemperaturową pieca 4 i jest umiejscowiona poniżej poziomej przegrody lub poziomych przegród 12. W strefie tej osadzony jest zarodek 17, przy czym miejsce osadzenia tego zarodka 17 jest ustalone poniżej miejsca krzyżowania się konwekcyjnego strumienia wznoszącego i opadającego, ale nieco powyżej dna pieca. Strefa, w której znajduje się regulująca przepływ konwekcyjny instalacja 2, wyposażona jest w urządzenie chłodzące umożliwiające jej schłodzenie 6. Dzięki temu tworzy się określona różnica temperatur pomiędzy strefą rozpuszczania 13 a strefą krystalizacji 14. Na wysokości dna strefy krystalizacji znajduje się urządzenie chłodzące 18, które pozwala na jej szybkie schłodzenie po zakończeniu procesu i wydawnie zapobiega rozpuszczaniu się kryształu w czasie wychładzania pieca po procesie krystalizacji.

Otrzymany monokrystaliczny objętościowy azotek zawierający gal, nie tylko ze względu na dobrą jakość krystaliczną, ale również na niską zawartość zanieczyszczeń takich jak tlen, może być stosowany jako materiał podłożowy dla optoelektronicznych urządzeń półprzewodnikowych opartych na azotkach, w szczególności dla diod laserowych.

#### Przykład

W wysokociśnieniowym autoklawie 1 o średnicy 40mm, długości 480mm i objętości 600cm<sup>3</sup> (Fig. 6), w strefie rozpuszczania 13 umieszczono w tyglu materiał źródłowy w postaci metalicznego galu o masie 52,0g, zaś w strefie krystalizacji 14 zarodek o średnicy 1 cala i masie 2,0g w postaci GaN

otrzymanego metodą HVPE. Jako mineralizator wprowadzono 39,0g metalicznego potasu o czystości 4N oraz 1,2g magnezu o czystości 3N. Następnie do autoklawu 1 wprowadzono 255,0g amoniaku (5N) i szczelnie zamknięto. Autoklaw 1 umieszczono w zespole pieców 4 i zagrzano do temperatury 200°C. Po 3 dniach temperaturę zwiększono do 450°C. Ciśnienie wewnątrz autoklawu wynosiło około 230MPa. W ten sposób uzyskano nadkrytyczny roztwór amoniaku o stosunku molowym wynoszącym:

Mineralizator -  $K : NH_3 = 0,07$  ;  $Mg : K = 0,05$

Po upływie 1 dnia temperaturę strefy rozpuszczania 13 obniżono do 370°C, zaś temperaturę strefy krystalizacji 14 podwyższono do 500°C. W tych warunkach autoklaw 1 pozostawiono przez kolejnych 20 dni (Fig.6). W wyniku procesu materiał źródłowy w strefie rozpuszczania 13 uległ częściowemu rozpuszczeniu i nastąpiła krystalizacja azotku galu na zarodku HVPE w strefie krystalizacji 14. Łączna grubość monokrystalicznej warstwy po obu stronach zarodka wynosiła około 5mm.

W celu aktywacji akceptorów otrzymany kryształ poddano procesowi wygrzewania w piecu w temperaturze 900°C przez 15 minut w atmosferze wolnej od wodoru, korzystnie w atmosferze argonu. Alternatywnie w celu wygrzania otrzymanego kryształu i aktywacji zawartych w nim akceptorów można zastosować techniki RTA lub LEEBI.

Tak uzyskany kryształ poddano następującym procesom, aby można było wykorzystać go jako podłoże:

- 1) Monokrystaliczną warstwę o grubości 5mm osadzoną na zarodku z HVPE-GaN umieszczono w piecu i poddano wygrzewaniu (annealing) przez od 1 do 5 godzin w atmosferze azotu zawierającego nieznaczne ilości tlenu i w temperaturze od 600°C do 900°C.
- 2) Następnie próbkę umieszczono na pile drutowej produkcji Takatori Corp. Próbkę ustawiono pod kątem nachylenia mniejszym od 1stopnia, aby nadać jej odchylenie od osi głównej kryształu (off-angle). Następnie piłą drutową pocięto próbkę na 5 płytek, uzyskując w ten sposób próbki o odchyleniu od osi głównej kryształu od 0,05 do 0,2 stopni.
- 3) Następnie próbki te umieszczono w piecu i poddano ponownemu wygrzewaniu (annealing) przez od 1 do 5 godzin w atmosferze azotu zawierającego nieznaczne ilości tlenu i w temperaturze od 600°C do 900°C. (Tak przygotowane próbki nazywane są podłożami GaN)
- 4) Następnie podłoża GaN przyklejono klejem do podstawek stosowanych do polerowania, umieszczono na szlifierce produkcji firmy Logitech Ltd. i polerowano kolejno z każdej ze stron. W procesie polerowania używano nasypu diamentowego oraz koloidalnej krzemionki lub roztworu tlenu

glinu (o pH od 3 do 6 lub od 9 do 11) uzyskując w efekcie szorstkość powierzchni poniżej  $10\text{\AA}$ .

- 5) Następnie na powierzchni podłoża GaN metodą HVPE w niżej wymienionych warunkach naniesiono warstwę ochronną GaN lub AlGaN o grubości kilku  $\mu\text{m}$ , dzięki czemu uzyskano podłoże typu *template*.
- 6) Ewentualnie na podłożu GaN z powyższą warstwą ochronną lub na podłożu GaN nie zawierającym warstwy ochronnej, metodą HVPE wytworzono warstwę GaN o grubości około 3mm. Po pocięciu i wypolerowaniu zgodnie z wyżej opisanymi sposobami otrzymano podłoże typu *template* o grubości około 0,5mm stosowane w urządzeniach optoelektronicznych.

Zgłaszający:

1. AMMONO Sp. z o.o.
2. NICHIA CORPORATION

Pełnomocnik:



Ewa Malewska  
Rzecznik patentowy

## Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal w środowisku nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego z dodatkiem mineralizatora, znamienny tym, że w autoklawie wytwarza się nadkrytyczny rozpuszczalnik amoniakalny, zawierający jony metali alkalicznych (I grupa IUPAC 1989) i jony akceptorów (II grupa IUPAC 1989 i XII grupa IUPAC 1989), w którym rozpuszczany jest materiał źródłowy zawierający gal i dokonuje się krystalizacji azotku zawierającego gal z nadkrytycznego roztworu na powierzchni zarodka w temperaturze wyższej i/lub ciśnieniu niższym niż w przypadku rozpuszczania materiału źródłowego.
2. Sposób otrzymywania objętościowego monokrystalicznego azotku zawierającego gal w środowisku nadkrytycznego rozpuszczalnika amoniakalnego z dodatkiem mineralizatora, znamienny tym, że azotek zawierający gal posiada ujemny współczynnik rozpuszczalności w nadkrytycznym rozpuszczalniku amoniakalnym wytworzonym w autoklawie przy zastosowaniu metali alkalicznych (I grupa IUPAC 1989) oraz akceptorów (II grupa IUPAC 1989 i XII grupa IUPAC 1989), i co najmniej w strefie autoklawu, w której umieszczony został zarodek, w wyniku odpowiedniego zwiększenia temperatury lub odpowiedniego zmniejszenia ciśnienia wytwarza się przesycenie roztworu względem zarodka i poprzez kontrolę stężenia na poziomie, przy którym spontaniczna krystalizacja jest zaniebdywalna, przeprowadza się krystalizację azotku zawierającego gal na powierzchni umieszczonego w autoklawie zarodka
3. Sposób według zastrzeżenia 1 i 2 znamienny tym, że azotek zawierający gal ma wzór ogólny  $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{N}$ , gdzie  $0 \leq x < 1$ .
4. Sposób według zastrzeżenia 1 i 2 znamienny tym, że otrzymany objętościowy monokrystaliczny azotek zawierający gal wygrzewa się w atmosferze nie zawierającej wodoru, ale zawierającej tlen.



5. Sposób według zastrzeżenia 1 i 2 znamienny tym, że akceptorami są pierwiastki takie jak np.: Mg, Zn, Cd.

Zgłaszający:

1. AMMONO Sp. z o.o.
2. NICHIA CORPORATION

Pełnomocnik:



Ewa Malewska  
Rzecznik patentowy

6

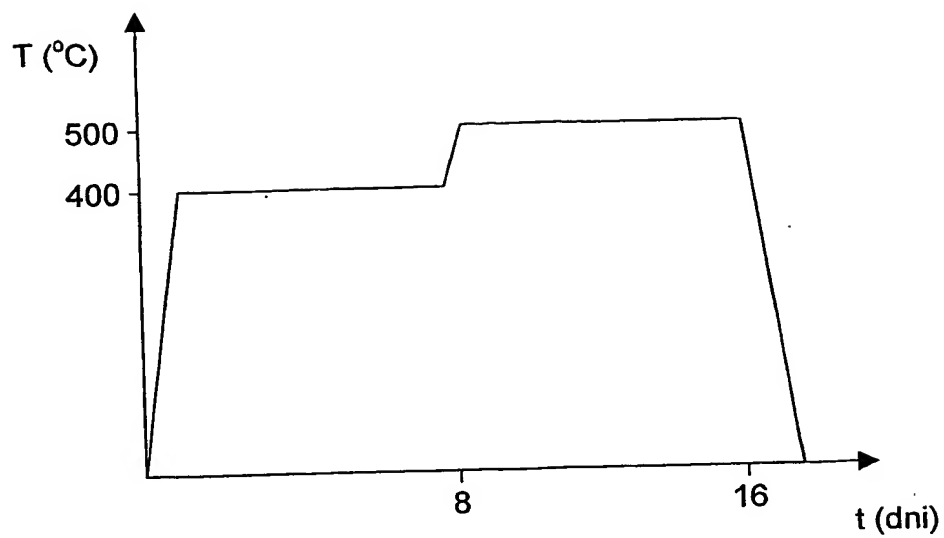


Fig. 1

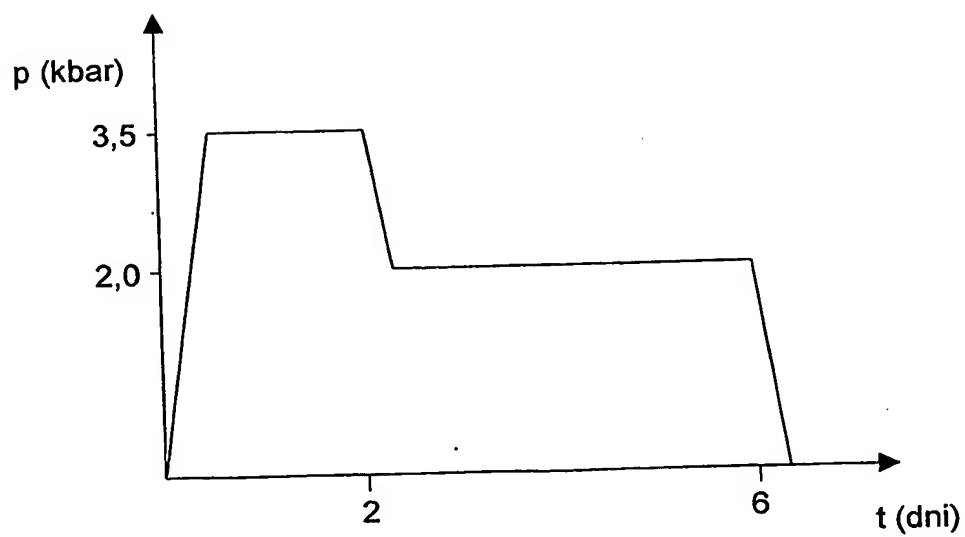


Fig. 2

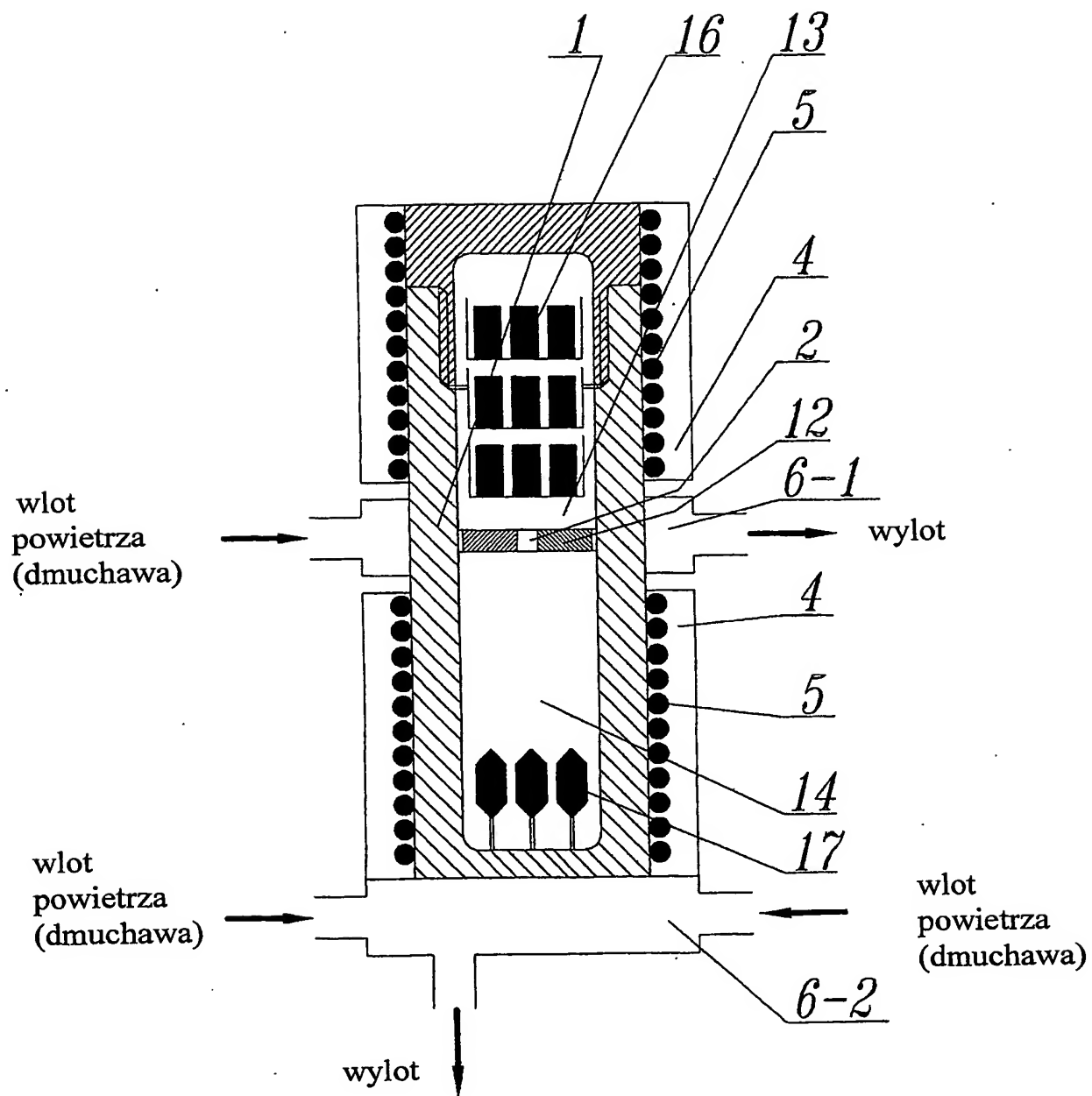


Fig. 3

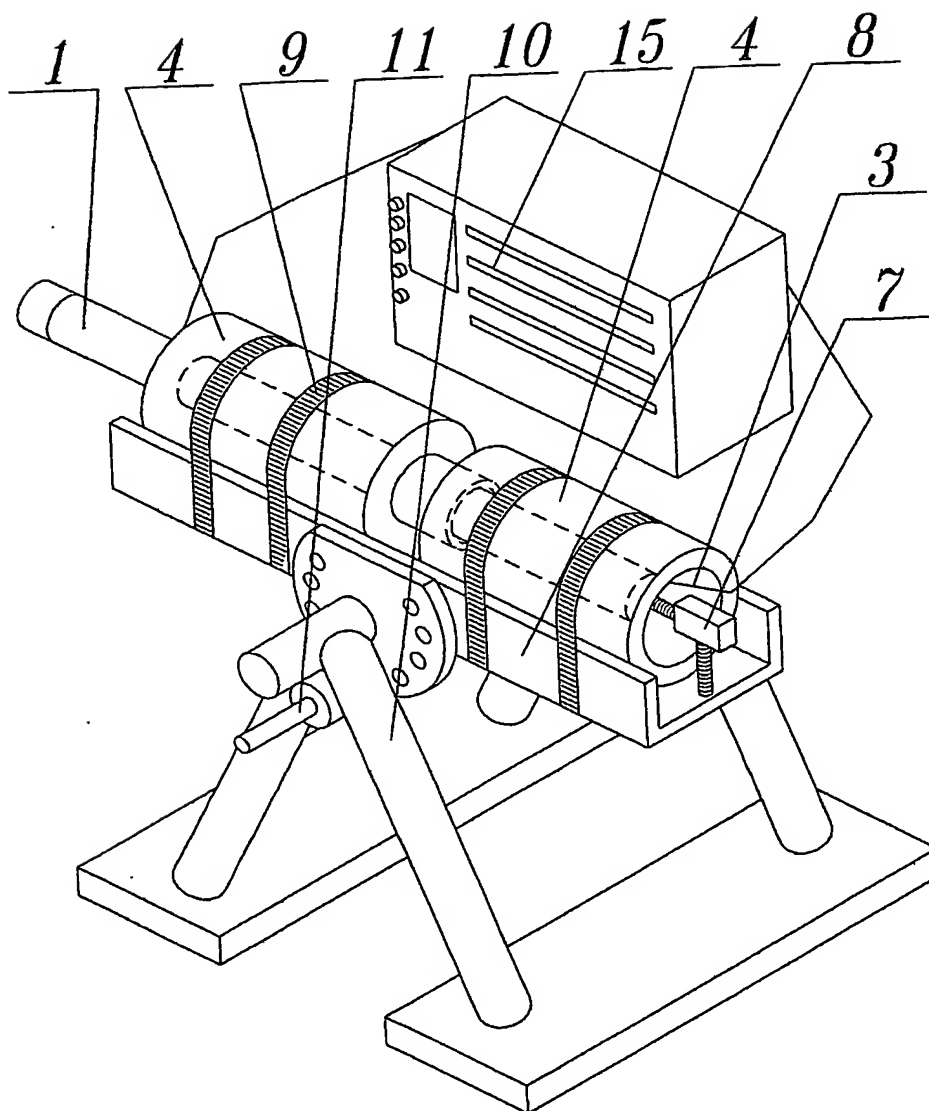


Fig. 4

5

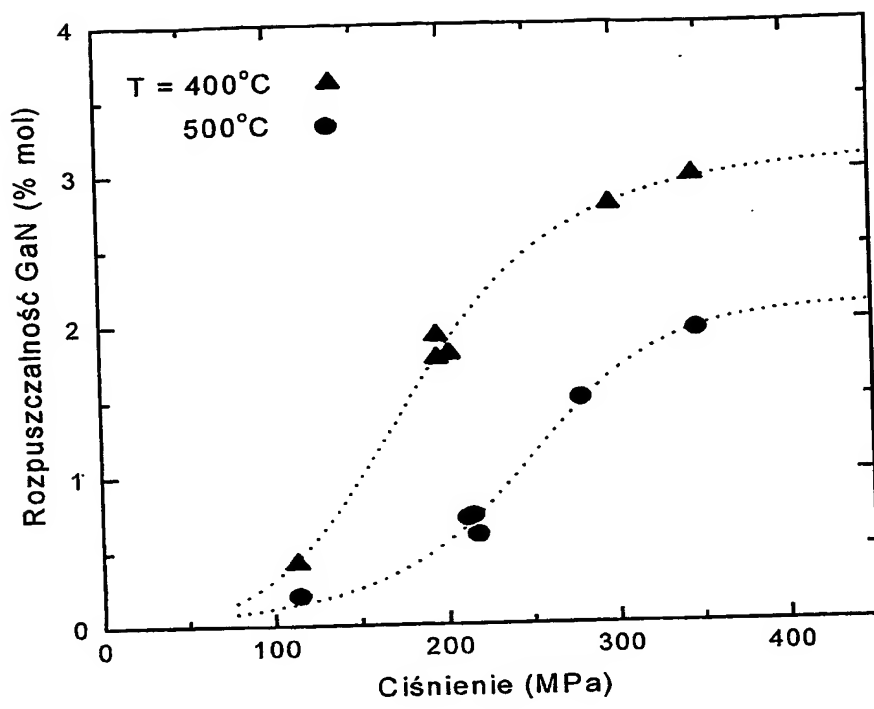


Fig. 5

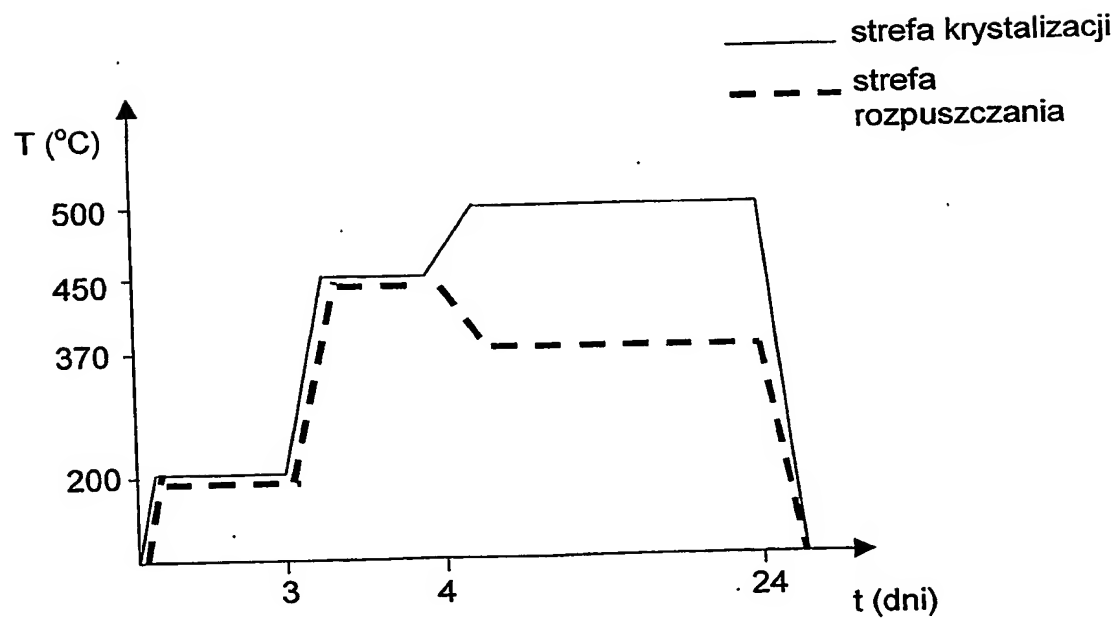


Fig. 6

Andrzej

## WYKAZ OZNACZNIKÓW

- 1 - autoklaw
- 2 - instalacja do ustalenia przepływu konwekcyjnego
- 3 - komora zespołu pieców
- 4 - zespół pieców
- 5 - urządzenia grzejne
- 6 - urządzenia chłodzące
- 7 - śrubowy zespół blokujący
- 8 - łożo
- 9 - taśmy stalowe
- 10 - podstawa
- 11 - blokada kołkowa
- 12 - przegroda pozioma
- 13 - strefa rozpuszczania
- 14 - strefa krystalizacji
- 15 - urządzenie sterownicze
- 16 - materiał źródłowy
- 17 - zarodek
- 18 - urządzenie chłodzące

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**